

Growth of Au on TiO₂ film synthesized over Mo(100)

Dae Young Kim

Department of Chemistry and Interdisciplinary Research Center
in Physical Science, Hallym University

1. 서론

금속산화물과 금속이 지지된 금속산화물은 여러 가지 화학반응의 촉매로 사용되는 물질이다. 촉매로 쓰여지는 대부분의 금속산화물은 전자미 간격이 큰 비전도성물질이거나 반도체 물질이어서 전하를 띠는 입자를 이용하거나 감지하는 표면분석방법을 적용하면 정전기적인 효과가 발생하여 실험상 어려움이 있다. 금속표면에 충분히 얇은 산화물 박막을 모델 촉매제로 사용하면 이러한 문제가 사라져 단결정 금속산화물 표면에 해당하는 촉매반응을 기존의 표면 분석방법을 동원하여 연구할 수 있다. 이러한 동기에서 본 연구에서는 Mo(100) 단결정표면에 TiO₂ 박막을 합성하고 박막의 화학적 조성과 성질을 알아보았다. Au를 합성된 산화물 박막위에 증착시켰다. Au가 TiO₂ 표면 위에 성장하는 메커니즘을 여러 가지 실험 방법으로 알아보았다. 만들어진 Au 지지체 TiO₂ 표면에 대하여 CO와 NO의 흡착을 알아보았다.

2. 실험방법

실험은 3×10^{-10} Torr인 초진공조를 이용하였다. 실험장치로는 전자모드와 이온모드로 변환가능한 반구전자에너지분석기, X-선 발생기, 전자총, 이온총, 사극질량분석기, LEED를 장착하였으며, 이를 이용하여 얻은 스펙트럼은 XPS, AES, LEED, TPDS, ISS이다. ISS의 경우 에너지가 600eV인 He⁺ 이온을 시료에 래스터주사방법으로 산란시켰으며, 산란각도는 135° 로 고정하였다. 시료는 x, y, z, θ 방향으로 움직이는 것이 가능하였으며, 액체 질소를 이용하여 시료의 온도를 100K 까지 내릴 수 있었으며, 저항성가열 방법으로 온도를 1500K 까지 올릴 수 있었다. 시료의 온도는 시료의 뒷면에 국소용접으로 부착된 W-Rh (5%-26%) 열전쌍을 이용하여 측정하였다. 경우에 따라서 시료의 온도를 더 올릴 필요가 있을 경우는 전자빔을 이용하였다. 1×10^{-6} Torr 정도의 높은 산소분압하에 온도가 높은 Ti 금속을 증발시킴으로써 Mo(100) 표면에 TiO₂ 박막을 만들었다. Au를 가열하여 증발시킴으로써, TiO₂위에 Au를 증착시켰다.

3. 결과 및 고찰

Ti을 Mo(100) 금속위에 증착하는 속도를 알아내기 위하여 증착하는 시간에 따른 Mo의 Auger 피크의 세기와 Ti의 Auger 피크의 세기의 비율 그림 1에 도표화 하였다. 그림 1의 결과는 전형적인 층별 성장을 할 경우 나타나는 기울기 변화를 볼 수 있다. 여기서 얻은 증착속도를 TiO₂ 박막을 만들 때 박막의 두께를 조절하는 상대적인 상수로 사용하였다. 초진공조에 산소를 주입시켜서 분압을 1×10^{-6} Torr을 유지하면서 Ti 금속을 그림 1에서 구한 증발 속도 상수를 이용하여 약 20 ML에 해당하는 양을 증발시켜 박막을 만들었다. 박막을 만들시 시료의 온도를 500K, 600K, 700K, 800K, 850K 를 각각 시도하였는데 그 중 600K 이하의 온도에서 증착시킨 박막의 경우에서만 비교적 선명한 LEED 이미지를 얻을 수 있었다. 그 결과가 그림 2에 있다. 박막을 만든 직후 얻은 LEED는 전혀 뚜렷한 이미지를 보이지 않았는데 온도를 올리면 약 800K에서 그 이미지를 나타내는 것을 볼 수 있었다. LEED 이미지가 단결정에서 보여지는 것과 같은 작은 선명한 점들이 아니라 커다란 점으로 구성된 것을 볼 수 있는데, 이는 박막의 표면이 국소적으로는 단결정을 이루고 같은 방향으로 나열되었지만 계단이나 결함의 농도가 상당히 클 것이라고 추측할 수 있다. 만들어진 박막에 대한 XPS가 그림 3에 있다. 모든 피크는 TiO₂ 결정에서 얻어지는 피크의 위치와 상대적인 세기와 일치한다. Ti 피크에 대하여 고해상도 XPS를 얻었는데 TiO₂ 외의 다른 산화수 상태가 나타나지 않았다. 따라서 합성한 박막의 화학적인 조성이 TiO₂인 것으로 단정지을 수 있다. 만든 박막에 Au를 증착시키기 전에 우선 Au의 증발 속도를 알아내기 위하여 Mo(100)위에 증착되는 속도를 알아보았다. Au의 Auger 피크와 Mo의 Auger 피크의 비율 증착시킨 시간에 따라 도표화한 결과 Ti의 증착시와는 달리, Au는 선명하지 않은 기울기 변화를 보였다. 단층을 만들기까지의 정확한 시간을 알아내기 위하여 TPD 분광법과 ISS 분광법을 이용하여, 약 300초 동안 증발시키면 Mo(100)위에 단층을 완성한다는 결과를 얻었다. 1 ML에 해당하는 Au의 양을 110 K에서 TiO₂ 박막에 증착시키고, 1300K 까지 온도를 올려가면서 ISS 스펙트럼

을 얻었다. 2 ML에 해당하는 양의 Au를 200K에서 TiO₂ 박막에 증착시키고 온도를 1250 K 까지 증가시키면서 ISS 스펙트럼을 얻었다. Au와 Ti 그리고 O로 부터 산란된 픽의 면적을 온도에 대한 함수로 도표화해서 그림 4(a)와 그림 4(b)에 나타내었다. 각각의 결과를 보면 온도가 증가할수록 Au의 픽의 크기가 감소하며, 2 배의 Au를 증착시켰음에도 ISS에서 Au의 픽의 세기가 2 배가 되지않는 것을 볼 수 있다. 이 두 사실은 우선 Au가 TiO₂ 표면에 증착 성장하는 방식이 3 차원적인 성장인 Volmer - Weber 형 성장 방식을 따르고 있음을 알 수 있다. Au에 의한 픽의 크기가 시료의 온도가 증가하면서 작아지는 이유는 Au 금속층치가 온도가 증가할수록 그 크기가 커지기 때문인 것으로 설명할 수 있다. Au가 증착된 표면으로부터 TPD 스펙트럼을 얻은 결과 800 K 에서 부터 Au가 증발하는 것으로 났다. 따라서 그림 5에서 800 K 이상에서 Au 의 픽이 급하게 감소하는 것은 Au가 증발하기 때문이다.

4. 결론

방법으로 Ti 금속을 산소의 기압하에 증발 시키는 방법으로 Mo(100) 표면위에 TiO₂ 박막을 합성하였다. Ti이 Mo(100) 표면에 한층을 메우는 시간을 알아내어 TiO₂ 박막두께를 조절할 수 있는 상수로 이용하였다. Ti은 Mo(100)표면에 층별 성장을 하는 결과를 얻었다. TiO₂ 박막에 대한 LEED의 결과는 박막에 계단이나 결함의 농도가 크지만 국소적으로는 단결정 표면상태를 유지하며 단결정의 축 방향이 대체로 일정일것할 것이라고 예측할 수 있다. TiO₂ 박막에 대한 XPS 스펙트럼은 단결정 TiO₂에 해당하는 모든 픽과 상대적인 세기를 보여 주었다. Au가 TiO₂ 박막에 성장할 때 3 차원성장 방식을 따른다는 것을 ISS 분광법의 결과로부터 알 수 있었다. Au의 몽침 크기는 시료의 온도가 증가할수록 커지며, 800K 이상에서 Au가 증발하기 시작하고 1250 K에서 박막으로부터 모든 Au가 증발되는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한림대학교 지원학술연구조성비에 의하여 이루어졌음.

그림 1

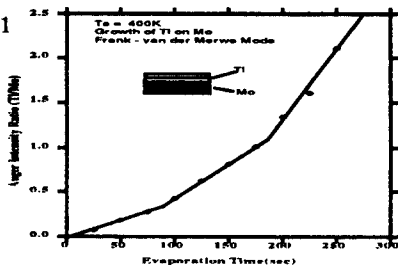


그림 2

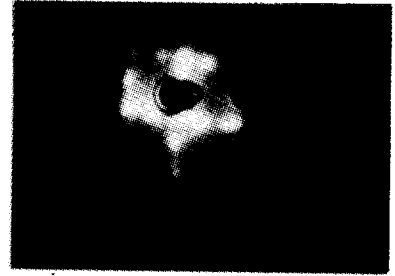


그림 3

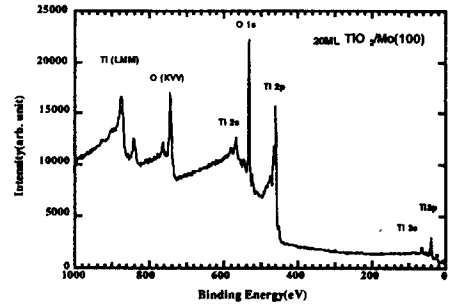


그림 4(a), (b)

